

Über die Glykoside
von *Strophanthus Schuchardtii Pax*

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

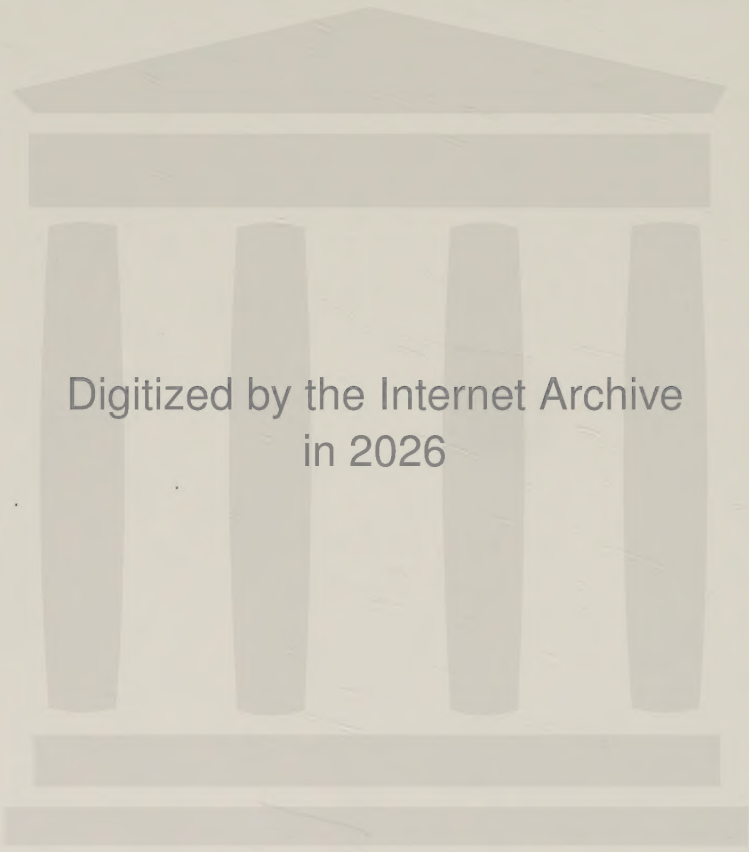
OTMAR EDELMANN

aus Muolen (St. Gallen)

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1956



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548827_0016

Über die Glykoside
von *Strophanthus Schuchardtii Pax*

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

OTMAR EDELMANN

aus Muolen (St. Gallen)

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1956

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *T. Reichstein* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 6. Dezember 1955.

Prof. Dr. *L. Vonderschmitt*
Dekan.

Herrn *Otmar Edelmann* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 6. Dezember 1955 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 6. Dezember 1955 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*„Über die Glykoside von Strophanthus Schuchardtii Pax
und Versuche zur Teilsynthese des 9-Isopropyl-10-methyl-
1,2-benzfluorens“*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Organisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



*Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet*



Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. T. REICHSTEIN

für sein mir stets erwiesenes grosses Wohlwollen, seine freundliche Hilfsbereitschaft und seine vielen Ratschläge zur Förderung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Für manchen guten Rat bin ich auch Herrn PD Dr. Ch. Tamm aufrichtig dankbar.

Die Glykoside der Samen von *Strophanthus Schuchardtii Pax*¹⁾

Strophanthus Schuchardtii Pax ist eine auf dem Plateau von Huila (Angola) in ca. 2000 m Höhe heimische *Strophanthus*-Art. Die Samen sind sehr reich an Glykosiden. Eine Analyse ist von *Foppiano, Salmon & Bywater*²⁾ beschrieben worden; sie isolierten in krist. Form 0,635% Sarverosid, 0,504% Intermediosid, 0,31% Panstrosid und 0,39% Sarverogenin. Letzteres dürfte durch Hydrolyse von Sarverosid und Intermediosid während der Aufarbeitung entstanden sein. Die untersuchten Samen erhielten sie von dem seither verstorbenen Botaniker Dr. J. Gossweiler. Wir vermuten daher, dass sie von Herrn F. Wallenstein in Humpata gesammelt wurden, der sein bester Sammler war. In diesem Fall stammten sie aus der gleichen Quelle wie unser Material und stellten ein ähnliches Gemisch dar.

S. Schuchardtii ist nach *Hess* zur Blütezeit sehr leicht an seinen parallelrandigen abgerundeten Kelchzipfeln und seiner dichten und kurzen Behaarung zu erkennen und von anderen Arten und Formen der Sektion *Intermedii* zu unterscheiden³⁾. Trotzdem war es uns leider nicht möglich, botanisch völlig einheitliches Material für eine Untersuchung zu erhalten⁴⁾. Die untersuchten Samen (2,11 kg) erhielten wir von Herrn F. Wallenstein⁵⁾. Er hat sie im Oktober/November 1950 in der Umgebung von Humpata, Prov. Huila (Angola), auf ca. 1800–2000 m Höhe⁶⁾ in gut ausgereiftem Zustand gesammelt; sie erreichten uns im Januar 1951 in sehr gutem Zustand. Herr Dr. H. Hess hatte vom Juli bis Oktober 1950 die Möglichkeit, Angola zu bereisen und die Standorte in der Um-

¹⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Einleitung zum exper. Teil.

²⁾ *R. Foppiano, M. R. Salmon & W. G. Bywater*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4536 (1952).

³⁾ *H. Hess*, Ber. schweiz. Botan. Ges. **65**, 80 (1952).

⁴⁾ Nach privater Mitteilung von Herrn Dr. H. Hess (8. Juni 1951) hat *E. Gilg* in seiner Monographie „*Strophanthus*“ in *A. Engler*: „Monographien Afrikanischer Pflanzenfamilien und -Gattungen“ (Leipzig 1903) den *S. Schuchardtii* fälschlicherweise mit spitzen Kelchzipfeln abgebildet und auch die Originaldiagnose von *Pax* etwas abgeändert. Dies wurde erst später entdeckt, sonst hätte die Beschaffung reiner Samen wahrscheinlich rechtzeitig organisiert werden können.

⁵⁾ Wir möchten Herrn F. Wallenstein auch hier für seine grosse Hilfe und die Gastfreundschaft, die er den Herren Dr. H. Hess und Dr. P. Speiser anlässlich ihrer Expedition zukommen liess, unseren besten Dank aussprechen.

⁶⁾ Wenig westlich fällt das Terrain steil ab gegen Vila Arriaga. Dort (ca. 700 m über Meer) wächst ein anderer *Strophanthus*, der den Herbarmustern von Herrn F. Wallenstein sowie H. Hess, Nr. 52/1864, entspricht; vgl. *Helv.* **37**, 1496 (1954).

gebung von *Humpata* genau zu besichtigen, wobei er reichlich Herbarmaterial sammelte, das aber erst nach der Rückkehr in die Schweiz genau studiert werden konnte. Nach seinen Angaben ist *S. Schuchardtii* in jener Gegend häufig. Dieselben Standorte werden aber auch von *S. Gossweileri* besiedelt sowie von Zwischenformen, die er als Bastarde von *S. Schuchardtii* und *S. Gossweileri* ansieht. *S. Gossweileri* ist zwar völlig kahl (hat auch spitze Kelchzipfel) und ist daher von *S. Schuchardtii* leicht zu unterscheiden. Dies gilt jedoch nicht für die Zwischenformen, die Herr *Wallenstein* daher auch nicht differenzieren konnte. Bei den von uns analysierten Samen handelt es sich somit um ein Gemisch von reinem *S. Schuchardtii* mit Zwischenformen (Bastarden?) von *S. Schuchardtii* und *S. Gossweileri*, wie sie von *Hess*³⁾ beschrieben sind.

Extraktion der Samen. Es wurden 720 g Samen verwendet. Die Extraktion geschah genau wie früher beschrieben^{a)} mit Fermentierung. Erhalten wurden:

173 g (24,11%)	Petroläther-Extrakt (fettes Öl, verworfen)
12,84 g (1,78%)	roher Äther-Extrakt (brauner Schaum)
30,33 g (4,20%)	Chloroform-Extrakt (fast farbloser Schaum)
7,45 g (1,19%)	Chf-Alk-(2:1) ⁷⁾ -Extrakt.

Die verbleibende wässrige Phase war nicht mehr bitter, zeigte aber noch positive *Kedde*-Reaktion; sie wurde nicht untersucht. Auch der Chf-Alk-(2:1)-Extrakt wurde nicht untersucht. Die Trennung des Äther- und des Chloroformextrakts wurde weitgehend durch Papierchromatographie kontrolliert. In den Fig. 1, 2 und 3 sind lediglich die relativen Laufstrecken der in reiner Form isolierten Stoffe wiedergegeben.

Trennung des Ätherextrakts. Die 12,84 g roher Ätherextrakt gaben bei direkter Kristallisation 3,02 g krist. Sarverosid, das nach Papierchromatogramm rein war. Die amorphe Substanz aus der Mutterlauge (9,82 g) zeigte im Papierchromatogramm 5 Flecke, deren Laufstrecken Sarverosid, Intermediosid, Panstrosid und „Kristallisat Nr. 800“ (2 Flecke) entsprachen. 7,23 g davon (entspr. 530 g Samen) wurden einer Verteilungschromatographie^{d)} unterworfen, worauf sich die folgenden Glykoside in Kristallen isolieren liessen (Ausbeute in rohen Kristallen): Sarverosid (782 mg entspr. 0,148%), Intermediosid (1,53 g; 0,288%), Glykosid Ed 2 (53,5 mg; 0,01%), Panstrosid (138,2 mg; 0,026%), Glykosid Ed 1 (98,7 mg; 0,018%) und „Kristallisat Nr. 800“ (63,5 mg; 0,012%). Ausserdem wurden noch 21,4 mg (0,004%) Kristallgemisch erhalten, die nach Papierchromatographie (Nr. 8 in Fig. 2) Inertosid, Leptosid und Ambosid enthielten. Bei den zwei nur in sehr kleiner Menge erhaltenen Glykosiden Ed 2 und Ed 1 dürfte es sich um neue Stoffe handeln (siehe unten)⁸⁾.

Trennung des Chloroformextrakts. Die 30,33 g Extrakt gaben aus Methanol-Äther 7,07 g Kristallgemisch (Trennung der 23,26 g aus Mutterlauge siehe unten). Die Kristalle gaben im Papier-

⁷⁾ Abkürzungen siehe Einleitung des exper. Teils.

⁸⁾ Die entsprechenden Flecke wurden im Papierchromatogramm erst nach der Anreicherung durch Verteilungschromatographie beobachtet.

Schema für die Kontrolle durch Papierchromatographie.
Ruhende Phase überall entsäuertes Formamid⁹⁾. Temperatur 17°.
Bewegliche Phase und Zeit siehe bei jeder Figur.

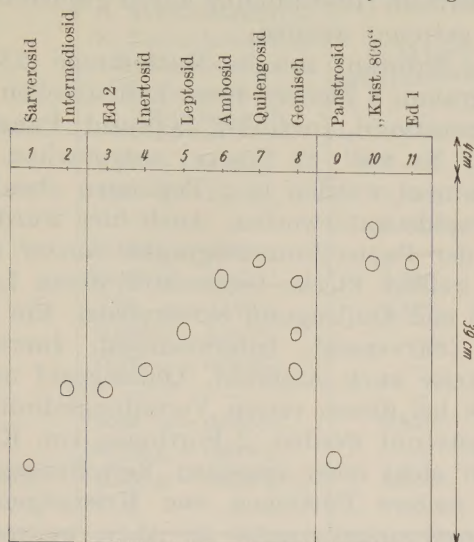


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3
Be-Chf-(7:5), Be-Chf-(7:5), Chf, 15 Std.
7 Std. 15 Std.

- 1 = 0,03 mg Sarverosid¹⁰⁾
- 2 = 0,03 mg Intermediosid¹¹⁾
- 3 = 0,03 mg Glykosid Ed 2
- 4 = 0,03 mg Inertosid¹²⁾
- 5 = 0,03 mg Leptosid¹²⁾¹³⁾
- 6 = 0,03 mg Ambosid¹³⁾
- 7 = 0,03 mg Quilengosid (Nr. 795)^{a)}¹³⁾
- 8 = 0,03 mg Kristallinat, Smp. 138–160° aus Fraktionen 37–48 von Verteilung 1 (Gemisch von Inertosid, Leptosid und Ambosid).
- 9 = 0,03 mg Panstrosid¹⁶⁾
- 10 = 0,03 mg „Kristallinat Nr. 800“^{a)}¹²⁾¹³⁾¹⁵⁾
- 11 = 0,03 mg Glykosid Ed 1

chromatogramm nur zwei starke Flecke, deren Laufstrecken Intermediosid und Panstrosid entsprachen. 1 g dieses Kristallgemisches (entspr. 101 g Samen) wurde an Al_2O_3 chromatographiert. Es resultierten 305 mg reines Intermediosid und 536 mg reines Panstrosid,

⁹⁾ Zum Tränken des Papiers (Whatman Nr. 1) wurde eine 25-proz. Lösung von entsäuertem Formamid in Aceton verwendet.

¹⁰⁾ A. Buzas, J. v. Euw & T. Reichstein, *Helv.* **33**, 465 (1950).

¹¹⁾ J. P. Rosselet & A. Hunger, *Helv.* **34**, 1036 (1951); frühere Lit. daselbst.

¹²⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **36**, 357 (1953).

¹³⁾ J. v. Euw, H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **37**, 1493 (1954).

¹⁴⁾ J. v. Euw & T. Reichstein, *Helv.* **33**, 522 (1950).

¹⁵⁾ Trennung von „Kristallinat Nr. 800“ in 3 Komponenten siehe H. Hegedüs & T. Reichstein, *Helv.* **38**, 1133 (1955).

ferner wurden noch die folgenden Kristallgemische erhalten: 50 mg Intermediosid-Panstrosid, 36 mg Inertosid-Panstrosid und 15 mg Intermediosid-Inertosid (Bestimmung durch Papierchromatographie), die nicht weiter getrennt wurden.

Die amorphe Substanz aus der Mutterlauge (23,26 g) zeigte im Papierchromatogramm 8 Flecke, deren Laufstrecken den Glykosiden Sarverosid, Intermediosid, Inertosid, Leptosid, Panstrosid, Ambosid und „Kristallinat Nr. 800“ (2 Flecke) entsprachen. 22,66 g davon (entspr. 700 g Samen) wurden in 2 Portionen ebenfalls der Verteilungschromatographie unterworfen. Auch hier wurden in einzelnen Fraktionen bei der Papierchromatographie ausser den 8 oben genannten noch 2 weitere Flecke beobachtet, deren Laufstrecken den Glykosiden Ed 2 und Quilengosid entsprachen. Ein grosser Teil der Hauptglykoside (Sarverosid, Intermediosid, Inertosid, Leptosid, Panstrosid, teilweise auch Ambosid, Quilengosid und „Kristallinat Nr. 800“) konnte bei diesen ersten Verteilungschromatographien in reiner Form abgetrennt werden. 2 Portionen von Kristallgemischen wurden (jede für sich) einer erneuten Verteilungschromatographie unterworfen. 3 weitere Portionen von Kristallgemischen wurden durch Adsorptionschromatographie an Al_2O_3 weitmöglichst zerlegt. Insgesamt wurden so aus den 22,66 g Mutterlaugen die folgenden Mengen an reinen Kristallen erhalten: 304 mg Sarverosid, 4,25 g Intermediosid, 55 mg Glykosid Ed 2, 234 mg Inertosid, 1,34 g Leptosid, 80 mg Ambosid, 366 mg Quilengosid, 1,751 g Panstrosid und 168,5 mg „Kristallinat Nr. 800“. Ferner wurden noch 1,12 g Kristallgemisch gewonnen, das nach Papierchromatographie aus ungefähr gleichen Teilen Sarverosid und Intermediosid bestand¹⁶⁾. In Tab. 1 sind die Gesamtausbeuten an krist. Glykosiden aus Äther- und Chloroformextrakt (auf die ganzen 720 g Samen umgerechnet) zusammengestellt. Als Vergleich sind die früher von uns in den verwandten Arten *S. intermedius* und *S. amboënsis* gefundenen Ausbeuten nochmals angegeben.

Die Samen von *S. Schuchardtii* + *S. Schuchardtii* × *S. Gossweileri* unterschieden sich von den zwei anderen Arten somit hauptsächlich durch den relativ hohen Gehalt an Sarverosid. Dafür ist der Gehalt an Intermediosid und Panstrosid merklich niedriger. Das Resultat stimmt in bezug auf die Hauptglykoside sehr gut mit demjenigen von *Foppiano*, *Salmon & Bywater*²⁾ überein. Die Nebenglykoside sind von ihnen nicht isoliert worden. Da dies ohne Verteilungschromatographie kaum gelingt, ist darin kein Widerspruch zu unseren Ergebnissen zu erblicken. Die für diese Nebenglykoside gefundenen Ausbeuten sind als recht rohe Minimalwerte anzusehen, da die Isolierung schwierig und verlustreich ist.

¹⁶⁾ Dieses Material wurde als je 0,56 g Sarverosid und Intermediosid in den Totalausbeuten in Tab. 1 berücksichtigt.

Tabelle 1.

Ausbeuten an Kristallen bezogen auf Gewicht der frischen Samen.

Stoff	S. Schuchardtii + S. Schuchardtii × S. Gossweileri Rohkristalle aus 720 g Samen ¹⁷⁾	S. inter- medius ^{a)} ¹²⁾ ¹⁸⁾	S. amboënsis ²⁾ ¹³⁾
Sarverosid	4,970 g = 0,69%	—	0,01—0,064% ¹⁹⁾
Intermediosid	9,43 g = 1,31%	1,83%	2—3,4%
Subst. Nr. Heg. 13 . . .	—	0,005%	0,009%
Glykosid Ed 2	0,129 g = 0,018%	—	—
Inertosid	0,438 g = 0,061%	0,28%	ca. 0,1%
Leptosid	1,38 g = 0,192%	0,12%	0,13—0,36%
Ambosid	0,082 g = 0,011%	—	0,04—0,14%
Quilengosid	0,377 g = 0,052%	—	0,002%
Genin H 15	—	—	0,006—0,038%
Panstrosid	6,09 g = 0,845%	0,83%	0,6—1,1%
Glykosid Ed 1	0,134 g = 0,018%	—	—
„Kristallisat Nr. 800“ . .	0,259 g = 0,036% ²⁰⁾	0,013%	—
Ambostrosid	—	—	0,05—0,16%

Die zwei nur in sehr kleinen Mengen isolierten Glykoside Ed 1 und Ed 2 konnten nicht identifiziert werden und stellen möglicherweise neue Stoffe dar. Die Reinheit dieser zwei Stoffe ist nicht völlig sicher. Die wichtigsten physikalischen Daten und Farbreaktionen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Bei Glykosid Ed 1 könnte es sich um ein Isomeres des Panstrosids handeln, das als Aglykon Leptogenin enthält. Das UV.-Absorptionsspektrum (siehe Fig. 4) wäre gut, die spez. Drehung²¹⁾ aber nur schlecht mit einer solchen Annahme verträglich.

¹⁷⁾ Exper. Teil dieser Arbeit.

¹⁸⁾ M. R. Salmon, E. Smith & W. G. Bywater, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3824 (1951).

¹⁹⁾ Die früher¹³⁾ gefundene Zahl von 0,01% ist wahrscheinlich etwas zu niedrig, weil sich kleine Mengen von Sarverosid von viel Intermediosid nicht ganz leicht trennen lassen. In einem grossen Versuch (vgl. spätere Publikation von O. Schindler) wurden bei S. amboënsis-Samen aus SW-Afrika 0,064% Sarverosid gefunden, also immer noch sehr viel weniger als bei S. Schuchardtii.

²⁰⁾ Möglicherweise enthielten diese Samen etwas Ambostrosid, doch wurden die entsprechenden Fraktionen nicht sehr genau geprüft.

²¹⁾ Differenzen der molekularen Drehungen:

Substanz:	$[M]_D$	Substanz:	$[M]_D$
Panstrosid:	$+169,0^\circ \pm 12^\circ$ (Me)	Sarverogenin:	$+187^\circ \pm 8^\circ$ (Me)
Glykosid Ed 1:	$+96,5^\circ \pm 12^\circ$ (Me)	Inertogenin:	$-237^\circ \pm 8^\circ$ (Me)
Differenz:	$+72,5^\circ \pm 24^\circ$	Differenz:	$+424^\circ \pm 16^\circ$
Substanz:	$[M]_D$		
Sarverogenin:	$+187^\circ \pm 8^\circ$ (Me)		
Leptogenin:	$+329^\circ \pm 8^\circ$ (Me)		
Differenz:	$-142^\circ \pm 16^\circ$		

Tabelle 2.

Physikalische Daten und Farbreaktionen der Glykoside Ed 1 und Ed 2.

	Glykosid Ed 1	Glykosid Ed 2
Smp.	188—195°	166—170°/238—256° (Zers.)
$[\alpha]_D^{21}$	+16,6° ± 2° (Me)	–41,4° ± 3° (Me-Chf-(1:1))
Vermutliche Formel	C ₃₀ H ₄₄ O ₁₁ mit einer CH ₃ O-Gruppe	
CO-Bande { max in mμ im UV. { log ε	290 1,96	280—290 (Schulter) 1,78—1,60
Keller-Kiliani-Reaktion ²²⁾	negativ	positiv
Legal-Reaktion	positiv	positiv
Farbreaktion auf 11,12-Ketolgruppe ²²⁾ ²³⁾	positiv	—
Laufstrecke im Papierchromatogramm	wie Arriagosid ²⁴⁾ und Gossweilosid ²⁴⁾ im System Formamid-Chf	zwischen Intermediosid und Inertosid im System Formamid:Be-Chf-(7:5)
Farbreaktion mit 84-proz. H ₂ SO ₄ { 1' 45' 80' 2 Std. 6 Std.	orange hellbraun mit violettem Rand braunviolett blaugrau ,,	braunorange braun grau

Glykosid Ed 2 könnte ein Isomeres des Inertosids mit Sarmen-tose als Zuckerkomponente darstellen. Die Laufstrecke im Papierchromatogramm wäre mit einer solchen Annahme gut verträglich, ebenso die spez. Drehung²⁵⁾. Für eine genauere Untersuchung waren die erhaltenen Mengen ungenügend.

Für diese Arbeit standen uns Mittel aus den *Arbeitsbeschäftigungskrediten des Bundes* zur Verfügung, wofür auch hier bestens gedankt sei.

²²⁾ Ausführung siehe exper. Teil.

²³⁾ Hier wurde mit Cu^{II}-Acetat oxydiert.

²⁴⁾ H. Hegedüs & T. Reichstein, *Helv.* **38**, 1133 (1955).

²⁵⁾

Glykosid Ed 2 (= Inertogenin-β-D-sarmentosid ?)	$[\alpha]_D$ in Me
Inertosid (= Inertogenin-β-D-diginosid)	–41,4° ± 3°
Differenz	–48,2° ± 2°
	+ 6,8° ± 5°
Sarverosid (= Sarverogenin-β-D-sarmentosid)	$[\alpha]_D$ in An
Indermediosid (= Sarverogenin-β-D-diginosid)	+12,1° ± 2°
Differenz	+18,9° ± 2°
	– 6,8° ± 4°

- Kurve 1: Glykosid Ed 1: Maxima bei 217 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,2$ und 290 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,9$; ber. auf $C_{30}H_{44}O_{11}, H_2O$ (598,66).
- Kurve 2: Glykosid Ed 2: Maximum bei 217–218 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,19$, Schulter bei 280–290 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,78$ –1,60; ber. auf $C_{30}H_{44}O_{10}$ (564,65).
- Kurve Δ : Differenzkurve $\log (\epsilon_{Ed1} - \epsilon_{Digitoxigenin})$, Maximum bei 291 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,94$.

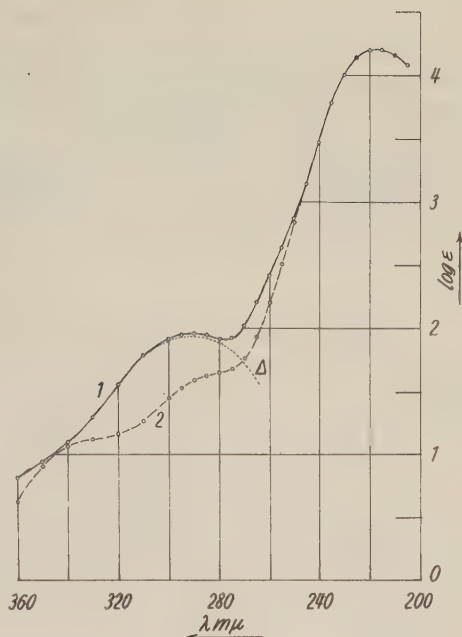


Fig. 4.

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol*).

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,02 Torr und 70° getrocknet, zur Analyse, wo nichts anderes erwähnt, 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° mit Einwaage im Schweinchen. Extraktion der Samen^{a)}, Adsorptionschromatographie^{b)} an alkalifreiem Al_2O_3 ^{c)}, das aber nur bei 180° reaktiviert wurde, Verteilungschromatographie^{d)}, Papierchromatographie^{d)e)f)} *Legal*-Reaktion^{g)}, *Keller-Kiliani*-Reaktion^{h)}, Tüpfelprobe mit *Raymond*- oder *Kedde*-Reagens auf Papier^{d)e)l)}, Farbreaktion mit methanolischer $NaOH$ ^{d)} und Zuckerprüfung^{k)} in früher beschriebener Ausführungsform. – Im Text gelten die folgenden Abkürzungen: Ae = Äther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform, Me = Methanol, Pe = Petroläther. (2:1) und andere Verhältniszahlen bei Gemischen bedeuten das Verhältnis der Volumina.

*) Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller auf einem „Unicam SP 500“-Spektrophotometer.

^{a)} J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 1821 (1951).

^{b)} T. Reichstein & C. W. Shoppee, *Trans. Faraday Soc.* Nr. **7**, 305 (1949).

^{c)} J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, *Helv.* **27**, 1292, Fussnote 2 (1944).

^{d)} H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **36**, 357 (1953).

^{e)} O. Schindler & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 108 (1951).

^{f)} E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **37**, 680 (1954).

^{g)} C. W. Shoppee & T. Reichstein, *Helv.* **27**, 434 (1944) und frühere Literatur daselbst.

^{h)} J. v. Euw & T. Reichstein, *Helv.* **31**, 883 (1948).

ⁱ⁾ I. E. Bush & D. A. H. Taylor, *Biochem. J.* **52**, 643 (1952).

^{k)} P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 1750 (1951).

Extraktion der Samen (ausgeführt am 27. Oktober 1952).

Die Samen zeigten im Durchschnitt folgende Masse: Länge 10,9 mm, Breite 3,5 mm, Dicke 1,5 mm, Gewicht 19,93 mg. Sie waren hellbraun und dicht behaart. 720 g Samen gaben nach Mahlen, Entfettung, Fermentierung und Ausschütteln^{a)}: 173 g (24,1%) Petrolätherextrakt (verworfen), 12,84 g (1,78%) rohen Ätherextrakt, 30,33 g (4,20%) (Chloroformextrakt und 7,45 g (1,19%) Chf-Alk-(2:1)-Extrakt. Die drei letztgenannten Extrakte zeigten sehr stark bitteren Geschmack. – Die verbliebene wässrige Phase war nicht mehr bitter, gab aber mit *Kedde*-Reagens noch eine positive Reaktion; sie wurde noch nicht weiter untersucht. Auch der Chf-Alk-(2:1)-Extrakt wurde bisher nicht untersucht.

A. Trennung des Ätherextrakts.

a) *Kristallisation*. Die 12,84 g roher Ätherextrakt (hellbrauner Schaum) gaben aus Me-Ae 3,02 g rohes Sarverosid, das nach Papierchromatographie einheitlich war. Es verblieben 9,82 g amorphe Mutterlaugensubstanz. Das rohe Sarverosid gab nach mehrmaligem Umkristallisieren 1,58 g analysenreines Material.

b) *Trennung der Mutterlaugen*. Die 9,82 g amorphe Mutterlaugensubstanz gaben im Papierchromatogramm die im theoret. Teil erwähnten 5 Flecke.

Verteilungschromatographie 1. 7,23 g der obigen amorphen Substanz (entspr. 530 g Samen) wurden wie früher beschrieben^{d)} in 83 Fraktionen aufgetrennt. Hierfür diente Säule Nr. 4, die mit 3 kg Kieselgur-Wasser-(1:1) beschickt war. Durchlaufgeschwindigkeit 38 cm³ pro Std. Jede Fraktion entspricht dem in ca. 12 Std. erhaltenen Eluat (= ca. 450 cm³). Über das Resultat orientiert Tab. 3.

Die Fraktionen 4–8 (3,1 g) gaben aus Me-Ae zusammen 782 mg rohe Kristalle und daraus 662 mg reines Sarverosid, Smp. 112–116°.

Die Fraktionen 11–19 (2,5 g) gaben aus Me-Ae 1,53 g rohes Intermediosid und daraus 1,37 g reine Kristalle, Smp. 199–202°.

Die Fraktionen 20–34 (0,473 g) gaben aus Me-Ae 53,5 mg rohe Kristalle. Daraus nach mehrmaligem Umkristallisieren 5 mg Glykosid Ed 2 vom Doppel-Smp. 170–186°/218–260° (Zers.), das im Papierchromatogramm nur einen Fleck gab.

Die Fraktionen 37–48 (0,312 g) gaben aus Me-Ae 21,4 mg rohe Kristalle. Daraus 7,3 mg Kristalle, Smp. 138–160°, die nach Papierchromatogramm (Nr. 8 in Fig. 2) ein Gemisch von Inertosid, Leptosid und Ambosid waren. Sie wurden nicht weiter getrennt.

Die Fraktionen 54–60 (0,344 g) gaben aus Me-Ae 138,2 mg rohe Kristalle und daraus 101 mg reines Panstrosid, Smp. 222–228°.

Die Fraktionen 62–68 (0,216 g) gaben aus Me-Ae 98,7 mg rohe Kristalle, Smp. 183–190°. Diese lieferten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Me-Ae 39 mg Glykosid Ed 1, Smp. 188–195°, das im Papierchromatogramm nur einen Fleck gab.

Die Fraktionen 69–74 (0,109 g) gaben aus Me-Ae 63,5 mg rohes „Kristallinat Nr. 800“, Smp. 210–248°, das im Papierchromatogramm die typischen zwei Flecke gab.

Auf die ganzen 720 g Samen berechnet, wurden aus dem Ätherextrakt somit an rohen Kristallen erhalten: 4,08 g (0,566%) Sarverosid, 2,08 g (0,288%) Intermediosid, 72 mg (0,01%) Glykosid Ed 2, 188 mg (0,026%) Panstrosid, 134 mg (0,018%) Glykosid Ed 1 und 86 mg (0,012%) „Kristallinat Nr. 800“.

B. Trennung des Chloroformextrakts.

a) *Vortrennung durch Kristallisation*. Die 30,33 g Chf-Extrakt (fast farbloser Schaum) gaben aus Me-Ae 7,07 g Kristallgemisch, Smp. 214–222° und 23,26 g amorphe Mutterlaugensubstanz.

b) *Trennung des Kristallgemisches*. Dieses Kristallinat zeigte im Papierchromatogramm 2 starke Flecke entspr. Intermediosid und Panstrosid. 1 g davon (entspr. 102 g Samen) wurde an 30 g Al₂O₃ chromatographiert.

Die Fraktionen 1–2 (eluiert mit Be-Chf (1:1)) gaben nur 11 mg amorphes Material.

Tabelle 3.

Verteilungschromatographie 1 von 7,23 g Mutterlaugensubstanz aus Ätherextrakt.

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand				
		Menge in mg	Kristalle			
			aus	Menge in mg	Smp.	Papierchromatographie
1	Be	5,1	—	—	—	
2	"	10,6	—	—	—	
3	"	75,9	—	—	—	
4	"	382,0	Me-Ae	27,1	114—122°	Sarverosid
5	"	231,0	" "	103,3	116—125°	"
6	"	2000,0	" "	361,0	112—116°	"
7	"	262,2	" "	163,4	116—122°	"
8	"	230,6	" "	94,4	115—122°	"
9	"	92,6	—	—	—	
10	"	251,0	Me-Ae	55,6	140—200°	
11	"	335,4	" "	185,9	185—193°	Intermediosid
12	"	369,1	" "	277,1	186—193°	"
13	"	357,0	" "	230,6	189—199°	"
14	"	512,5	" "	376,3	189—200°	"
15	"	326,4	" "	184,5	194—200°	"
16	"	306,3	" "	159,5	191—196°	"
17	"	169,1	" "	63,3	192—197°	"
18	"	129,5	" "	31,6	189—195°	"
19	"	58,2	" "	57,3	192—196°	"
20	"	89,1	" "	4,2	150—170°	Ed 2
21	"	42,0	" "	2,8	146°/228°	
22	"	68,6	" "	5,2	138°/220°	
23	"	30,7	" "	5,6	138°/156°	
24	"	50,2	" "	5,0	228—236°	
25	"	23,4	" "	3,2	158°/224—240°	
26	"	38,2	" "	1,5	218—244°	
27	"	17,6	" "	3,7	160—232°	
28	"	17,0	" "	7,6	150°/226—238°	
29	"	13,5	" "	1,7	150°/228—236°	
30	"	25,6	" "	9,1	228—237°	
31	"	12,8	" "	1,7	225—242°	
32	"	14,5	" "	1,2	230—250°	
33	Be-Chf (9:1)	12,4	" "	0,5	200—250°	
34	" " (9:1)	20,1	An-Ae	1,5	150°/228—247°	Ed 2
35	" " (9:1)	11,4	" "	0,5	—	
36	" " (9:1)	19,0	" "	0,5	238—255°	{ 1 Fleck wie Leptosid od. Quilengosid
37	" " (9:1)	12,3	" "	0,4	140—144°	
38	" " (9:1)	17,6	" "	3,1	137—142°	
39	" " (9:1)	13,0	" "	0,5	—	
40	" " (9:1)	16,1	" "	2,2	187—194°	
41	" " (9:1)	8,9	" "	0,2	140—146°	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Frak- tions- Nr.	Eluiermittel	Eindampfdruckstand				
		Menge in mg	Kristalle			
			aus	Menge in mg	Smp.	Papier- chromatographie
42	Be-Chf (9:1)	13,0	An-Ac	2,2	138—160 ⁰	
43	 (9:1)	15,6		4,9	196—202 ⁰	
44	 (9:1)	30,2		6,9	132—144 ⁰	
45	 (9:1)	38,1		0,2	—	
46	 (6:4)	58,7		0,5	—	
47	 (6:4)	39,5	Me-Ac	—	—	
48	 (6:4)	47,8		0,3	132—150 ⁰	
49	 (6:4)	35,4	—	—	—	
50	 (6:4)	64,3	—	—	—	
51	 (6:4)	40,1	—	—	—	
52	 (6:4)	40,0	Me-Ac	2,2	—	
53	 (6:4)	39,5	—	—	—	
54	 (6:4)	37,4	Me-Ac	7,5	208—228 ⁰	Panstrosid
55	 (6:4)	21,9		4,0	219—225 ⁰	
56	 (6:4)	49,2		18,9	223—230 ⁰	
57	 (6:4)	23,9		11,1	224—230 ⁰	
58	 (6:4)	96,1		46,6	215—228 ⁰	Panstrosid
59	Chf	43,1		19,7	222—230 ⁰	
60	..	74,1		30,4	211—224 ⁰	Panstrosid
61	..	25,4		1,8	190—196 ⁰	
62	..	44,7		14,8	182—188 ⁰	1 Fleck wie Arriagosid
63	..	30,2		8,3	198—205 ⁰	
64	..	29,1		17,4	188—194 ⁰	
65	..	26,4	Me-Ac	17,9	194—202 ⁰	
66	..	33,4		20,8	187—192 ⁰	
67	..	16,5		6,7	196—198 ⁰	
68	..	35,9		12,8	196—212 ⁰	1 Fleck wie Arriagosid
69	..	25,7		14,8	206—240 ⁰	2 Flecke wie Nr. 800
70	..	24,1		12,6	238—250 ⁰	
71	..	16,6		8,9	218—258 ⁰	
72	..	16,6		12,2	210—258 ⁰	
73	..	12,3		7,5	214—260 ⁰	
74	..	14,3		7,5	212—258 ⁰	2 Flecke wie Nr. 800
75	..	11,8	—	—	—	
76	..	15,2	—	—	—	
77	..	8,4	—	—	—	
78	..	11,7	—	—	—	
79	..	5,0	—	—	—	
80	..	6,6	—	—	—	
81	..	7,5	—	—	—	
82	..	8,0	—	—	—	
83	..	15,8	—	—	—	

Die Fraktionen 3—5 (340 mg, eluiert mit Be-Chf (2:8)) gaben aus Me-Ae 305 mg Intermediosid, Smp. 196—198°, nach Papierchromatogramm einheitlich. Die Mutterlaugen (35 mg) gaben aus Me-Ae noch 15 mg Kristalle, Smp. 124—128°; sie gaben im Papierchromatogramm 2 Flecke, entsprechend Intermediosid und Inertosid.

Fraktion 6 (50 mg, eluiert mit Be-Chf-(2:8)) gab aus Me-Ae 50 mg Kristallgemisch, Smp. 202—206°, nach Papierchromatogramm ein Gemisch von Intermediosid und Panstrosid.

Die Fraktionen 7—13 (597 mg, eluiert mit Chf) gaben aus Me-Ae 536 mg Panstrosid. Die Mutterlauge (61 mg) gab aus Me-Ae noch 36 mg Kristalle, Smp. 140—150°, nach Papierchromatographie ein Gemisch von Inertosid und Panstrosid.

Das 1 g Kristalle enthielt somit ca. 340 mg Intermediosid, 28 mg Inertosid und 581 mg Panstrosid. Auf die ganzen 7,07 g Kristallgemisch (720 g Samen) ergibt dies 2,40 g (0,33%) Intermediosid, 0,198 g (0,0275%) Inertosid und 4,10 g (0,57%) Panstrosid.

C. Trennung der Mutterlaugen.

Verteilungschromatographie 2. 7,49 g Substanz aus obigen Mutterlaugen (entspr. 235 g Samen) wurden verwendet. Es wurde eine Säule Nr. 4 benützt, die mit 3 kg Kieselgur-Wasser-(1:1) beschickt war. Laufgeschwindigkeit und Grösse der Fraktionen wie bei Verteilung 1. Über das Resultat orientiert Tabelle 4.

Tabelle 4.

Verteilungschromatographie 2. 7,49 g amorphe Mutterlaugensubstanz des Chf-Extrakts.

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Eindampfdruckstand				
		Menge in mg	Kristalle			Papierchromatographie
			aus	Menge in mg	Smp.	
1	Be	3,9	—	—	—	Sarverosid
2	„	7,0	—	—	—	
3	„	27,9	—	—	—	
4	„	76,1	Me-Ae	5,9	114—118°	
5	„	217,5	„ „	87,4	113—118°	
6	„	274,4	„ „	136,6	113—118°	
7	„	42,4	„ „	8,6	113—122°	
8	„	45,9	„ „	15,0	112—122°	
9	„	60,0	„ „	24,6	180—190°	
10	„	248,2	„ „	173,1	190—196°	
11	„	308,0	„ „	209,0	191—196°	
12	„	587,0	„ „	476,2	190—196°	
13	„	359,5	„ „	273,6	190—198°	Sarverosid Intermediosid
14	„	385,5	„ „	288,6	194—200°	
15	„	184,3	„ „	137,1	192—196°	
16	„	156,8	„ „	106,0	190—197°	
17	„	54,0	„ „	29,6	192—196°	
18	„	44,0	„ „	12,5	188—196°	
19	„	35,4	„ „	3,6	130—180°	
20	„	29,9	„ „	9,7	126—140°	
21	„	22,6	„ „	5,0	128—148°	
22	„	20,6	„ „	4,0	140—150°	
23	„	17,5	—	—	—	Ed 2

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Eindampfdruckstand				
		Menge in mg	Kristalle			
			aus	Menge in mg	Smp.	Papier-chromatographie
24	Be	19,3	Me-Ae	9,3	124–146°	Ed 2
25	„	19,2	„ „	3,0	128–150°	
26	„	28,1	„ „	5,4	138–152°	Ed 2
27	„	15,8	„ „	3,2	136–150°	
28	„	30,9	„ „	4,0	131–148°	
29	„	16,8	„ „	10,2	144–148°	Inertosid
30	„	27,5	„ „	19,2	140–144°	
31	„	24,1	„ „	15,4	130–150°	
32	„	31,9	„ „	28,5	134–148°	Inertosid
33	„	34,5	„ „	19,2	142–148°	
34	Be-Chf (9:1)	55,1	„ „	27,4	142–148°	Inertosid
35	„ „ (9:1)	26,1	„ „	19,9	142–148°	Inertosid + Leptosid
36	„ „ (9:1)	91,9	„ „	75,9	144–148°	
37	„ „ (9:1)	65,2	„ „	53,8	134–142°	
38	„ „ (9:1)	104,1	„ „	90,0	136–158°	Inertosid + Leptosid
39	„ „ (9:1)	84,2	„ „	46,4	138–146°/168–190°	Leptosid
40	„ „ (9:1)	94,0	„ „	73,0	142°/170–190°	
41	„ „ (9:1)	96,1	„ „	53,4	154°/190–198°	
42	„ „ (9:1)	80,5	„ „	40,3	152°/190–200°	Leptosid
43	„ „ (9:1)	126,5	„ „	92,9	193–198°	Leptosid + Ambosid
44	„ „ (9:1)	67,9	„ „	54,2	158°/190–196°	„ „
45	„ „ (9:1)	85,1	„ „	64,6	157–166°	„ „
46	„ „ (9:1)	34,0	„ „	24,3	158–164°	
47	„ „ (9:1)	39,5	„ „	26,9	156–162°	Leptosid + Ambosid
48	„ „ (9:1)	27,4	„ „	6,1	158–163°	
49	„ „ (9:1)	36,8	„ „	23,4	158–163°	Leptosid + Ambosid
50	„ „ (9:1)	26,5	„ „	9,0	158–164°	
51	„ „ (9:1)	23,2	„ „	15,6	156–160°	Ambosid
52	„ „ (9:1)	22,4	„ „	5,6	152–157°	
53	„ „ (9:1)	30,2	„ „	11,9	142–152°	
54	„ „ (9:1)	18,5	„ „	4,3	153–160°	
55	„ „ (9:1)	28,8	„ „	8,0	144–152°	Ambosid
56	„ „ (9:1)	27,9	„ „	15,8	142–156°	
57	„ „ (9:1)	31,9	„ „	2,8	142–176°	
58	„ „ (9:1)	25,4	—	—	—	
59	„ „ (9:1)	33,2	Me-Ae	5,7	138–148°	
60	„ „ (9:1)	24,0	„ „	4,3	142–146°	
61	„ „ (9:1)	39,8	„ „	6,8	138–144°	Ambosid
62	„ „ (9:1)	26,9	„ „	9,7	228–250°	Ambosid + Panstrosid
63	„ „ (6:4)	61,1	„ „	29,7	146°/230–238°	„ „
64	„ „ (6:4)	71,3	„ „	52,9	228–238°	
65	„ „ (6:4)	114,8	„ „	70,7	142°/226–234°	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Frak- tions- Nr.	Eluiermittel	Eindampfdruckstand				
		Menge in mg	Kristalle			
			aus	Menge in mg	Smp.	Papier- chromatographie
66	Be-Chf (6:4)	115,1	Me-Ae	48,2	143 ⁰ /226—230 ⁰	Ambosid + Panstrosid
67	„ „ (6:4)	83,5	„ „	22,2	142 ⁰ /224—228 ⁰	
68	„ „ (6:4)	41,7	„ „	10,0	144 ⁰ /224—228 ⁰	
69	„ „ (6:4)	65,8	„ „	11,6	142—150 ⁰	
70	„ „ (6:4)	50,1	„ „	5,9	138—146 ⁰	
71	„ „ (6:4)	58,8	—	—	—	Panstrosid
72	„ „ (6:4)	38,3	—	—	—	
73	„ „ (6:4)	68,8	—	—	—	
74	„ „ (6:4)	70,3	—	—	—	
75	„ „ (6:4)	76,8	—	—	—	
76	„ „ (6:4)	61,0	Me-Ae	34,4	164—226 ⁰	Panstrosid
77	„ „ (6:4)	122,3	„ „	82,8	226—236 ⁰	
78	„ „ (6:4)	79,4	„ „	73,5	218—228 ⁰	
79	Chf	95,4	„ „	73,5	220—238 ⁰	Panstrosid
80	„	179,3	„ „	106,4	220—236 ⁰	
81	„	111,5	„ „	68,4	220—232 ⁰	
82	„	135,8	„ „	67,2	218—230 ⁰	Panstrosid
83	„	76,4	„ „	51,9	190—220 ⁰	
84	„	134,8	„ „	93,7	184—226 ⁰	
85	„	116,8	„ „	48,6	170—224 ⁰	Nr. 800 (2 Flecke)
86	„	180,2	„ „	56,4	224—236 ⁰	
87	„	45,8	„ „	31,8	170 ⁰ /210—226 ⁰	
88	„	44,8	„ „	19,2	198 ⁰ /230—258 ⁰	Nr. 800 (2 Flecke)
89	„	32,7	„ „	24,3	196—250 ⁰	
90	„	21,5	„ „	9,2	188—220 ⁰	
91	„	16,2	„ „	3,9	224—270 ⁰	Nr. 800 (2 Flecke)
92	„	21,2	„ „	11,6	210—260 ⁰	
93	„	10,2	„ „	5,8	250—265 ⁰	
94	„	26,6	„ „	11,9	250—262 ⁰	Nr. 800 (2 Flecke)
95	„	12,4	„ „	4,1	183—250 ⁰	
96	„	14,2	„ „	12,9	185—255 ⁰	
97	„	8,5	„ „	5,3	220—260 ⁰	Nr. 800 (2 Flecke)
98	„	20,8	„ „	8,3	210—258 ⁰	
99	„	8,3	—	—	—	
100	„	11,0	—	—	—	
101	„	11,7	—	—	—	
102	„	9,5	—	—	—	
103	„	9,4	—	—	—	
104	„	18,1	—	—	—	
105	„	22,7	—	—	—	
106	„	17,4	—	—	—	

Die Fraktionen 1–3 (37 mg braunes Öl) kristallisierten nicht, *Kedde*-Reaktion: negativ.

Die Fraktionen 4–8 (0,656 g) gaben aus Me-Ae 304,9 mg rohes Sarverosid und daraus 264 mg reine Kristalle, Smp. 118–126°, nach Papierchromatogramm einheitlich.

Die Fraktionen 9–18 (2,59 g) gaben aus Me-Ae 1,7 g rohes Intermediosid, Smp. 190–198° und daraus 1,322 g fast reine Kristalle, Smp. 193–198°.

Fraktion 19 war vermutlich ein Gemisch von Intermediosid mit Glykosid Ed 2.

Die Fraktionen 20–28 (0,203 g) gaben aus Me-Ae 44,3 mg rohes Glykosid Ed 2, Smp. 142–152°, das nach Papierchromatogramm einheitlich war. Daraus nach mehrmaligem Umkristallisieren 4 mg mit Doppel-Smp. 166–170°/238–256°.

Die Fraktionen 29–34 (0,189 g) gaben aus Me-Ae 119,9 mg rohes Inertosid, Smp. 142–148°, und daraus 79 mg reine Kristalle, Smp. 144–150°, nach Papierchromatogramm einheitlich.

Die Fraktionen 35–38 (0,287 g) gaben aus Me-Ae 239,6 mg rohe Kristalle und daraus 178 mg Kristalle vom Smp. 134–138°. Sie waren nach Papierchromatogramm ein Gemisch von Inertosid und Leptosid und dienten für Verteilung 4.

Die Fraktionen 39–42 (0,480 g) gaben aus Me-Ae 213 mg rohes Leptosid, Smp. 142–152°, und daraus 142 mg fast reines Leptosid, Smp. 182–200°.

Die Fraktionen 43–49 (0,417 g) gaben aus Me-Ae 255 mg rohe Kristalle. Umkristallisieren gab 219 mg Kristalle vom Smp. 154–160°, die nach Papierchromatogramm ein Gemisch von Leptosid, Ambosid und Quilengosid darstellten. Sie dienten für Verteilung 5.

Die Fraktionen 50–61 (0,089 g) gaben aus Me-Ae 79,5 mg rohes Ambosid, Smp. 154–160°. Umkristallisieren lieferte 25 mg reines Ambosid, Smp. 190–194°, das nach Papierchromatogramm einheitlich war.

Die Fraktionen 62–70 (0,629 g) gaben aus Me-Ae 260,9 mg rohe Kristalle, Smp. 140–152°. Umkristallisieren lieferte 142 mg vom Doppel-Smp. 146–150°/228–232°. Nach Papierchromatogramm lag ein Gemisch von Panstrosid mit Ambosid oder Quilengosid vor. Es diente für Verteilung 5.

Die Fraktionen 77–86 (1,23 g) gaben aus Me-Ae 722,3 mg rohes Panstrosid, Smp. 220–236°. Daraus 495 mg reine Kristalle, Smp. 223–232°.

Die Fraktionen 87–90 (0,140 g) gaben aus An-Ae 77,3 mg Kristalle mit Doppel-Smp. 170–174°/210–226°. Umkristallisieren aus Me-Ae gab 16 mg, Doppel-Smp. 160–174°/210–256°. Dieses Material gab im Papierchromatogramm zwei Flecke, genau wie „Kristalliat Nr. 800“.

Die Fraktionen Nr. 91–99 (0,130 g) gaben aus Me-Ae 70,8 mg rohe Kristalle. Daraus nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Me-Ae 11,9 mg „Kristalliat Nr. 800“ vom Smp. 260–268°.

Verteilungschromatographie 3. 15,17 g aus der Mutterlauge des gleichen Chloroformextrakts wurden analog getrennt. Die Säule war hier etwas überladen und die Trennung schlechter.

Die Fraktionen 1–4 (eluiert mit Be) gaben 136 mg braunes Öl.

Die Fraktionen 5–7 (2 g, eluiert mit Be) gaben aus Me-Ae 1,12 g Kristalle mit Doppel-Smp. 112–120°/172–194°, die nach Papierchromatogramm ein Gemisch von Sarverosid und Intermediosid darstellten. Sie wurden nicht weiter getrennt.

Die Fraktionen 8–15 (5,43 g, eluiert mit Be) gaben aus Me-Ae 2,55 g rohes und daraus 2,3 g fast reines Intermediosid, Smp. 192–196°.

Die Fraktionen 16–22 (0,79 g, eluiert mit Be) gaben aus Me-Ae 358 mg Kristalle, Smp. 132–140°, die nach Papierchromatographie ein Gemisch von Inertosid und Leptosid darstellten. Sie dienten für Verteilung 4.

Die Fraktionen 23–38 (1,9 g, eluiert mit Be) gaben aus Me-Ae 1,192 g rohe Kristalle. Umkristallisieren aus An-Ae gab 945 mg fast reines Leptosid, Smp. 181–190°, und 99 mg Gemisch, Smp. 138–150°, das nach Papierchromatographie aus Inertosid und Leptosid bestand und für Verteilung 4 diente.

Die Fraktionen 39—43 (0,320 g, eluiert mit Be) gaben aus Me-Ae 130 mg Kristallgemisch, Smp. 134—142°, das nach Papierchromatogramm aus Leptosid und Ambosid oder Quilengosid bestand. Es diente für Verteilung 5.

Die Fraktionen 44—59 (0,900 g, eluiert mit Be-Chf-(9:1)) gaben aus Me-Ae 289,2 mg rohe Kristalle, Smp. 138—146°. Diese gaben nach mehrmaligem Umkristallisieren aus An-Ae 139 mg fast reines Quilengosid, Smp. 200—226°, das im Papierchromatogramm nur einen Fleck gab.

Die Fraktionen 60—83 (3,36 g, eluiert mit Chf) gaben aus Me-Ae 1,88 g rohe Kristalle. Diese lieferten aus Me-Ae 697 mg Panstrosid, Smp. 226—232°. Die Kristallmutterlauge gab noch 181 mg Kristallgemisch, Smp. 150—220°, das im Papierchromatogramm 4 Flecke gab. Es diente für Chromatographie 7.

Die Fraktionen 84—90 (0,290 g, eluiert mit Chf-Bu-(9:1)), waren amorph. Sie gaben im Papierchromatogramm 4 Flecke, von denen der am raschesten wandernde Panstrosid entsprach. Sie dienten für das Chromatogramm 8.

Verteilung 4. Hierfür dienten 635 mg Kristallgemische, hauptsächlich Inertosid und Leptosid (178 mg aus Fr. 35—38 von Vert. 2, 358 mg aus Fr. 16—22 von Vert. 3 und 99 mg aus Fr. 23—38 aus Vert. 3). Es wurde eine Säule Nr. 2 verwendet, die mit 350 g Kieselgur-Wasser-(1:1) gefüllt war. Durchlaufgeschwindigkeit 12 cm³ pro Std. Jede Fraktion stellt die in ca 12 Std. eluierte Menge (ca. 140 cm³) dar.

Die Fraktionen 1—9 (eluiert mit Be) gaben 30 mg braunes Öl.

Die Fraktionen 10—12 (20 mg, eluiert mit Be) gaben aus Me-Ae 11 mg rohe Kristalle, Smp. 190—200°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Me-Ae 1,2 mg Glykosid Ed 2, Smp. 178—190°, nach Papierchromatogramm einheitlich.

Die Fraktion 13 (2,3 mg, eluiert mit Be) kristallisierte nicht.

Die Fraktionen 14—16 (86 mg, eluiert mit Be) gaben aus Me-Ae 43,1 mg rohe Kristalle. Daraus 31,4 mg Inertosid, Smp. 143—150°, nach Papierchromatogramm einheitlich.

Die Fraktionen 17—24 (570 mg, eluiert mit Be) gaben aus Me-Ae 347,7 mg rohe Kristalle, Smp. 128—134°. Diese gaben aus An-Ae 83 mg Leptosid, Smp. 190—198°, nach Papierchromatogramm einheitlich, und aus der Mutterlauge aus Me-Ae 71 mg Inertosid, Smp. 140—150°, nach Papierchromatogramm ebenfalls einheitlich, sowie 100 mg Kristallgemisch, Smp. 134—140°, das nach Papierchromatographie aus Inertosid und Leptosid bestand. Letzteres diente für das Chromatogramm 6.

Die Fraktionen 25—36 (200 mg, eluiert mit Be) gaben aus An-Ae 30 mg Kristalle, Smp. 134—160°, die nach Papierchromatogramm aus Inertosid und Leptosid bestanden. Sie dienten ebenfalls für das Chromatogramm 6.

Die Fraktionen 37—53 (35 mg, eluiert mit Be-Chf-(6:4)) gaben aus An-Ae 4 mg rohe Kristalle. Diese lieferten aus An-Ae 3 mg Quilengosid, Smp. 140—154°, nach Papierchromatogramm einheitlich.

Verteilung 5. Hierfür dienten 491 mg Kristallgemische, hauptsächlich Leptosid, Panstrosid und Ambosid oder Quilengosid (219 mg aus Fr. 43—49 von Vert. 2, 142 mg aus Fr. 62—70 von Vert. 2 und 130 mg aus Fr. 39—43 von Vert. 3). Es wurde eine Säule Nr. 2 mit 250 g Kieselgur-Wasser-(1:1) benützt. Durchlaufgeschwindigkeit 12 cm³ pro Std., Fraktionen wie bei Verteilung 4.

Die Fraktionen 1—12 (eluiert mit Be) gaben 40 mg braunes Öl.

Die Fraktionen 13—16 (95 mg, eluiert mit Be) gaben aus An-Ae 73 mg rohe Kristalle. Diese gaben aus An-Ae 44 mg Leptosid, Smp. 180—196°, und 3 mg Kristallgemisch, Smp. 140—148°. Letzteres zeigte im Papierchromatogramm 2 Flecke mit Laufstrecken wie Leptosid und Ambosid oder Quilengosid und diente für Chromatogramm 6.

Die Fraktionen 17—21 (220 mg, eluiert mit Be) gaben aus An-Ae 147,7 mg rohe Kristalle. Umkristallisieren aus An-Ae gab 95 mg, Smp. 182—196°, und 30 mg, Smp. 150 bis 196°. Sie enthielten nach Papierchromatogramm Inertosid, Leptosid und Ambosid oder Quilengosid und liessen sich durch Kristallisation nicht trennen. Sie dienten für das Chromatogramm 6.

Die Fraktionen 22–33 (100 mg, eluiert mit Be) gaben aus Me-Ae 10 mg Kristallgemisch, nach Papierchromatographie Panstrosid + Ambosid oder Quilengosid. Es diente für das Chromatogramm 6.

Die Fraktionen 34–49 (66 mg, eluiert mit Be-Chf-(6:4)) gaben aus Me-Ae 37,6 mg rohe Kristalle. Nach Umkristallisieren aus Me-Ae wurden 23 mg Quilengosid, Smp. 154 bis 160°, erhalten, das nach Papierchromatographie einheitlich war.

Chromatogramm 6. Hierfür dienten 230 mg Kristallgemisch, hauptsächlich Inertosid, Leptosid, Ambosid, Quilengosid und Panstrosid (100 mg aus Fr. 17–24 von Vert. 4, 30 mg aus Fr. 25–36 von Vert. 4, 3,4 mg aus Fr. 13–16 von Vert. 5, 129,9 mg aus Fr. 17–21 von Vert. 5 und 10 mg aus Fr. 22–33 von Vert. 5).

Es wurde an 7 g Al_2O_3 chromatographiert.

Fraktion 3 (13,6 mg, eluiert mit Be-Chf-(2:1)) gab aus An-Ae 8 mg Kristalle, Smp. 134–160°, nach Papierchromatogramm ein Gemisch von Inertosid und Leptosid.

Die Fraktionen 4–7 (60 mg, eluiert mit Be-Chf-(2:1)) gaben aus An-Ae 54,7 mg Kristalle, Smp. 194–200°. Diese lieferten aus An-Ae 36 mg Leptosid, Smp. 188–194°.

Die weiteren Fraktionen 8–15, (67,2 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1) und reinem Chf) gaben nur noch Gemische von Leptosid und Ambosid oder Quilengosid sowie Ambosid oder Quilengosid und Panstrosid.

Chromatogramm 7. Hierfür dienten 2,1 g Kristallgemisch aus Fr. 60–83 der Verteilung 3, das im Papierchromatogramm vier Flecke gab. Es wurde an 60 g Al_2O_3 chromatographiert.

Fraktion 2 (176 mg, eluiert mit Be-Chf-(9:1)) gab aus An-Ae 69,9 mg rohe Kristalle, Smp. 138–146°. Diese lieferten aus An-Ae 37 mg Quilengosid, Doppel-Smp. 150–154°/210–218°, das nach Papierchromatogramm einheitlich war.

Die Fraktionen 3–4 (730 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gaben aus Me-Ae 300 mg rohe Kristalle, Smp. 170–226°. Diese lieferten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Me-Ae 100 mg Panstrosid, Smp. 218–228°.

Die Fraktionen 6–10 (200 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gaben aus Me-Ae 74 mg rohe Kristalle, Smp. 212–226° und daraus 24 mg Panstrosid, Smp. 220–228°.

Die Fraktionen 11–14 (124 mg, eluiert mit Be-Chf-(2:8)) gaben aus Me-Ae 110 mg rohe Kristalle, Smp. 150–200°. Nach Papierchromatogramm lag ein Gemisch von Panstrosid mit einem weiteren Stoff, der etwas schneller wanderte, vor.

Die Fraktionen 21–24 (157 mg, eluiert mit Chf-Me-(99,5:0,5)) gaben aus Me-Ae 67,8 mg rohe Kristalle, Smp. 200–230°, und daraus 43 mg „Kristallisat Nr. 800“, Smp. 210–230°, das im Papierchromatogramm die zwei typischen Flecke gab.

Chromatogramm 8. Hierfür dienten die 290 mg amorphes Gemisch aus Fr. 84–89 von Verteilung 3. Es wurde an 9 g Al_2O_3 chromatographiert.

Die Fraktionen 3–7 (140 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:3)) gaben aus Me-Ae 58 mg rohe Kristalle und daraus 38 mg Panstrosid, Smp. 224–230°.

Die Fraktionen 9–11 (63 mg, eluiert mit Chf-Me-(99,5:0,5)) gaben aus Me-Ae 30 mg rohes „Kristallisat Nr. 800“, Smp. 200–230°, nach Papierchromatogramm einheitlich.

Auf die ganzen 720 g Samen berechnet, wurden aus dem Chloroformextrakt die folgenden Mengen an roh krist. Glykosiden erhalten: 890 mg (0,124%) Sarverosid, 7,35 g (1,02%) Intermediosid, 57 mg (0,0079%) Glykosid Ed 2, 438 mg (0,061%) Inertosid, 1,38 g (0,192%) Leptosid, 82 mg (0,0114%) Ambosid, 377 mg (0,052%) Quilengosid, 5,9 g (0,82%) Panstrosid und 173 mg (0,024%) „Kristallisat Nr. 800“.

Beschreibung und Identifizierung der isolierten Stoffe.

Sarverosid. Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 118–126°, $[\alpha]_D^{25} = +11,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,137$ in An). Keller-Kiliani-, Legal- und Kedde-Reaktion: positiv. Authentisches Sarverosid und die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 sowie die Laufstreifen im Papierchromatogramm waren gleich.

Intermediosid. Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 194—198°, $[\alpha]_D^{23} = +19,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,055$ in An). *Keller-Kiliani*-, *Legal*- und *Kedde*-Reaktion: positiv. Authentisches Intermediosid und die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 sowie die Laufstrecken im Papierchromatogramm waren gleich.

Inertosid. Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 144—150°, $[\alpha]_D^{21} = -50,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,099$ in Me).

$C_{30}H_{44}O_{10}$	Ber. C 63,81	H 7,85	—OCH ₃ 5,49%
(564,65)	Gef. „ 63,33	„ 7,64	„ 7,69% (OAB)

Keller-Kiliani-, *Legal*- und *Kedde*-Reaktion: positiv. Authentisches Inertosid und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 sowie die Laufstrecken im Papierchromatogramm waren gleich.

Leptosid. Aus An-Ae farblose Körner, Smp. 195—197°, $[\alpha]_D^{21} = +42,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,212$ in Methanol)²⁶).

$C_{30}H_{42}O_{10}$	Ber. C 64,04	H 7,52	—OCH ₃ 5,53%
(562,63)	Gef. „ 63,90; 64,09	„ 7,61; 7,55	„ 5,96% (OAB; A.P.)

Keller-Kiliani-, *Legal*- und *Kedde*-Reaktion: positiv. Authentisches Leptosid und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 und die Laufstrecken im Papierchromatogramm waren gleich.

Zur Kontrolle wurden 300 mg Leptosid (obiges Präparat) hydrolytisch gespalten²⁷); sie lieferten 235 mg rohes Genin und 50 mg rohen Zuckersirup. Das Genin gab aus Me-Ae 150 mg reines Leptogenin²⁷), Smp. 228—234°, $[\alpha]_D^{25} = +78,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,084$ in Me). Identisch mit authentischem Material in Mischprobe und Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 .

Der rohe Zucker gab nach Destillation bei 0,02 Torr und 100—120° aus abs. Ac-Pentan 36 mg krist. D-Diginose, Smp. 80—86°, $[\alpha]_D^{25} = +65,5^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,837$ in Wasser). Identifiziert durch Impf- und Mischprobe.

Ambosid. Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 190—194°, $[\alpha]_D^{18} = +23,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,963$ in Me). Das UV.-Absorptionsspektrum in Alkohol zeigte Maxima bei 219 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,22$ und bei 289 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,04$ (ber. auf $C_{30}H_{44}O_9$). *Keller-Kiliani*-, *Legal*- und *Kedde*-Reaktion: positiv. Die Mischprobe mit authentischem Ambosid schmolz gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 sowie die Laufstrecken im Papierchromatogramm waren gleich.

Quilengosid. Aus Me-Ae farblose Plättchen, Smp. 138—148°, aus Me-Wasser Plättchen, Smp. 140—148°, aus An-Ae Plättchen, Smp. 200—226°, $[\alpha]_D^{21} = -35,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,083$ in Me).

$C_{30}H_{44}O_9$	Ber. C 65,67	H 8,08%
(548,65)	Gef. „ 65,60; 65,72	„ 8,21; 8,13% (OAB; A.P.)

Das UV.-Absorptionsspektrum in Alkohol zeigte nur ein Maximum bei 217 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,22$ (ber. auf $C_{30}H_{44}O_9$). *Keller-Kiliani*-, *Legal*- und *Kedde*-Reaktion: positiv. Die Mischprobe mit authentischem Quilengosid schmolz gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 sowie die Laufstrecken im Papierchromatogramm waren gleich.

Panstrosid. Aus Me-Ae farblose Körner, Smp. 223—232°, $[\alpha]_D^{22} = +29,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,137$ in Me). *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ, *Legal*- und *Kedde*-Reaktion: positiv. Authentisches Panstrosid und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 sowie die Laufstrecken im Papierchromatogramm waren gleich.

„Kristallinat Nr. 800“. Aus Me-Ae farbloses Kristallpulver, Smp. 260—268°. $[\alpha]_D^{21} = -25,5^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,791$ in Me). *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ, *Legal*- und

²⁶) Betr. Drehung vgl. *J. v. Euw, H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. 37, 1493 (1954)*. Der obige Wert wurde hier erstmals beobachtet.

²⁷) *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. 38, 98 (1955)*.

Kedde-Reaktion: positiv. Die Mischprobe mit einem ähnlich schmelzenden authentischen Präparat von „Kristallinat Nr. 800“ schmolz gleich. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : orange (1'), hellbraun (45'), dunkelbraun (75'), grau (2 Std.), sehr ähnlich wie authentisches „Kristallinat Nr. 800“. Im Papierchromatogramm wurden zwei Flecke erhalten mit genau gleichen Laufstrecken wie bei „Kristallinat Nr. 800“.

Glykosid Ed 1. Aus Me-Ae farblose Prismen, Smp. 188–195°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +16,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,247$ in Me).

Gewichtsverlust bei Trocknung 2,41; 2,46%.

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{11}$	Ber. C 62,05	H 7,64	—OCH ₃ 5,35%
(580,65)	Gef. „ 61,70; 61,74	„ 7,55; 7,60	„ 8,35% (OAB; A.P.)

Keller-Kiliani-Reaktion: negativ, *Legal-* und *Kedde-Reaktion*: positiv. Auffallenderweise war auch die Zuckerprüfung negativ^k). Wahrscheinlich ist dies ein Bestimmungsfehler wegen Anwendung zu kleiner Materialmengen. Bei Derivaten der Digitalose ist die Methode nicht sehr empfindlich. Analyse und Methoxylbestimmung deuten auf Vorhandensein eines Methoxyzuckers. Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 und auf 11,12-Ketolgruppierung²⁸⁾ sowie UV.-Absorptionsspektrum siehe theoret. Teil. Im System Formamid: Chf zeigt Ed 1 eine Laufstrecke wie die rascher wandernden Komponenten von „Kristallinat Nr. 800“, Arriagosid oder Gossweilosid.

Glykosid Ed 2. Aus Me-Ae farblose Nadeln. Doppel-Smp. 166–170°/238–256° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -41,4^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,761$ in Me-Chf (1:1)). *Keller-Kiliani-*, *Legal-* und *Kedde-Reaktion*: positiv. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 und UV.-Spektrum siehe theoret. Teil.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor unseres Instituts (Leitung E. Thommen) (OAB), teils bei Herrn A. Peisker, Brugg, (A. P.) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Isolierung der Glykoside aus den Samen von *Strophanthus Schuchardtii* + *S. Schuchardtii* × *S. Gossweileri* nach Fermentierung wird beschrieben. Eine weitgehende Trennung gelang durch Verteilungschromatographie. Als Hauptglykoside wurden erhalten: Sarverosid, Intermediosid, Inertosid, Leptosid und Panstrosid, in kleinen Mengen Ambosid, Quilengosid, „Kristallinat Nr. 800“ sowie zwei wahrscheinlich neue Stoffe, die als Glykosid Ed 1 und Ed 2 bezeichnet wurden. Von *S. amboënsis* und *S. intermedius* unterschieden sich die obigen Samen besonders durch den relativ hohen Gehalt an Sarverosid und teilweise durch verschiedene Nebenglykoside.

²⁸⁾ Farbreaktionen auf 11,12-Ketolgruppe wurde mit 4 mg Material ausgeführt. Oxydation mit Cu^{II} -Acetat in Methanol.

Curriculum vitae

Als Sohn von Severin Edelmann, Landwirt, von Muolen und seiner Gattin Lina, geb. Schüwig, wurde ich, *Otmar Edelmann*, am 10. Dezember 1924 in Muolen geboren.

Nach dem Besuch der Primarschule (1931–1937) in Muolen und der Realschule (1937–1939) in St. Gallen trat ich in die Klosterschule Einsiedeln ein und beendigte meine Schulzeit im Sommer 1946 mit dem Maturitätsexamen Typus A am Kollegium in Stans.

Im Wintersemester 1946 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann mit dem Chemiestudium an der Anstalt für anorganische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. H. Erlenmeyer, wo ich im Sommersemester 1949 das Vorexamen in anorganischer Chemie ablegte. Im folgenden Semester erledigte ich die Praktika in den Nebenfächern. Das Examen in Mineralogie bei Prof. Dr. M. Reinhard bestand ich im Juni 1950, dasjenige in Botanik bei Prof. Dr. M. Geiger im Juli 1951 und dasjenige in physikalischer Chemie bei Prof. Dr. W. Kuhn im Mai 1955.

Im Sommersemester 1950 trat ich in die Anstalt für organische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. T. Reichstein ein, wo ich im Sommersemester 1952 das Vorexamen in organischer Chemie und das Examen in Farbenchemie bei Prof. Dr. R. Wizinger bestand.

Auf Anregung und unter Leitung von Prof. Dr. T. Reichstein begann ich im August 1952 mit der vorliegenden Dissertation, die anfangs Sommersemester 1955 abgeschlossen werden konnte.

Meine Ausbildung verdanke ich folgenden Herren Professoren und Dozenten:

M. Brenner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, J. Gantner, M. Geiger, C. Grob, F. Grün, P. Huber, H. Kuhn, W. Kuhn, A. Portmann, T. Reichstein, E. Schlittler, Ch. Tamm und R. Wizinger.

